

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-183453

(43)Date of publication of application : 03.07.2003

(51)Int.CI. C08L 23/04
C08L 23/26
C09D 11/10

(21)Application number : 2001-383285 (71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 17.12.2001 (72)Inventor : TOYODA HIDEO

(54) DISPERSION OF ETHYLENE-BASED POLYMER COMPOSITION AND ITS USE**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an aqueous dispersion of an ethylene-based polymer composition, an organic solvent dispersion of an ethylene-based polymer composition and an additive for a printing ink that impart a performance having both excellent wear resistance and excellent blocking resistance to an aqueous ink and an oily ink.

SOLUTION: The aqueous dispersion of an ethylene-based polymer composition is produced by dispersing, in water, particles of an ethylene-based polymer composition comprising (A) an ethylene-based polymer having an Mn in a range of 400-8,000, an Mw/Mn of 3 or less and a relationship between a crystallization temperature and a density which satisfies a specified formula and (B) a modified ethylene-based polymer being modified with an unsaturated carboxylic acid or its derivative or with a sulfonate wherein the content of the unsaturated carboxylic acid or its derivative is a concentration of 30-100 mgKOH as determined by a KOH titration method per gram of the modified polymer or the content of the sulfonate is 0.1-50 millimole equivalents in terms of $-\text{SO}_3^-$ per gram of the modified polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-183453

(P2003-183453A)

(43)公開日 平成15年7月3日(2003.7.3)

(51)Int.Cl'

識別記号

F I

7-73-1(参考)

C 08 L 23/04

C 08 L 23/04

4 J 0 0 2

23/26

23/26

4 J 0 3 9

C 09 D 11/10

C 09 D 11/10

(21)出願番号

特許2001-383285(P2001-383285)

(71)出願人

000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22)出願日

平成13年12月17日(2001.12.17)

(72)発明者

豊田 英雄

千葉県柏ヶ浦市長治580-32 三井化学株

式会社内

(73)代理人

100081984

弁理士 鈴木 繁一郎 (外1名)

Pターム(参考) 4J002 BB031 BB051 BB212 BB262

GHOI HAO8

4J038 AD01 CA06 CA07 EA36 EA48

GA02

(54)【発明の名称】 エチレン系重合体組成物分散体およびその用途

(57)【要約】

【課題】水性インキおよび油性インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えるようなエチレン系重合体組成物水性分散体、エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体、印刷インキ用添加剤を提供すること。

【解決手段】エチレン系重合体組成物水性分散体は、(A) Mnが400～8,000の範囲にあり、Mw/Mnが3以下であり、結晶化温度と密度の関係が特定の関係を満たすエチレン系重合体と、(B) 不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルファン酸塩で交性され、不飽和カルボン酸またはその誘導体の含有量が、KOH滴定換算で、交性重合体1g当たり30～100mg KOHの濃度またはスルファン酸塩の含有量が交性重合体1グラム当たり-SO₃⁻-換算で0.1～50ミリモル当量である交性エチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなる。

(2)

特開2003-183453

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】(A) エチレン単独重合またはエチレン/α-オレフィン共重合体であって、グルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した数平均分子量(M_n)が400~8,000の範囲にあり、 M_w/M_n が3以下であり、示差走査熱量計(DSC)で測定した結晶化温度(T_c (°C)、降温速度2°C/分)と密度勾配管法で測定した密度(D (kg/m³))の関係が下記式(1)

$$0.501 \times D - 366 \geq T_c \quad \dots (1)$$

を満たすエチレン系重合体と、(B) エチレン単独重合またはエチレン/α-オレフィン共重合体が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルファン酸塩で変性された変性エチレン系重合体であって、不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性量が、KOH滴定換算で、変性重合体1g当たり30~100mgKOHまたはスルファン酸塩での変性量が、-SO₃⁻換算で、変性重合体1グラム当たり0.1~50ミリモルである変性エチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなることを特徴とするエチレン系重合体組成物水性分散体。

【請求項2】上記エチレン系重合体(A)が、メタロセン触媒で合成されたことを特徴とする請求項1に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

【請求項3】上記エチレン系重合体(A)と上記変性エチレン系重合体(B)との重合比率(A/B)が、95/5~50/50の範囲にあることを特徴とする請求項1または2に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

【請求項4】上記エチレン系重合体(A)が、密度勾配管法による密度が850~980kg/m³の範囲にあり、エチレン系重合体組成物の粒子の体積平均粒径が0.1~20μmの範囲にあることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

【請求項5】請求項1~4のいずれか1項に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体からなることを特徴とする印刷インキ用添加剤。

【請求項6】請求項1~4のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物の粒子からなることを特徴とする印刷インキ用添加剤。

【請求項7】請求項1~4のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物の粒子が炭化水素溶剤に分散されてなることを特徴とするエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体。

【請求項8】請求項7に記載のエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体からなることを特徴とする印刷インキ用添加剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

2

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレン系重合体組成物分散体およびその用途に関する、さらに詳しくは、エチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなるエチレン系重合体組成物水性分散体、該水性分散体からなる印刷インキ用添加剤、上記粒子からなる印刷インキ用添加剤、上記粒子が炭化水素溶剤に分散されてなるエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体、該有機溶剤分散体からなる印刷インキ用添加剤に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】水性インキは、従来段ボール等への印刷インキとして広く使用されてきたが、その主成分となる樹脂だけでは、耐摩耗性が低いため、主にワックス類を添加することで、耐摩耗性を付与してきた。本発明者は、すでにこの用途に、低分子量界面活性剤を含まない低分子量ポリオレフィンの水性分散体を提案している(特公昭58-42207号公報、特開平5-156028号公報参照)。

【0003】しかしながら、近年、オフセット輪転インキに見られるように、印刷物を高温下で乾燥する方法が広まっている。一方、耐摩耗性を発現させるには、

ワックスはより軟質系のものがインキ層の表面でつぶれやすく、性能も良い。従来主に使用されてきたワックス類の水性分散体では、ワックスの軟質化により、ワックスのタック性増加による耐ブロッキング不足が発生するため、高温下での乾燥後には十分な耐摩耗性と耐ブロッキング性を合わせて発現させることが要望されている。

【0004】一方、油性印刷インキは、環境問題による溶剤使用規制から、ワックスの分散溶剤もアルコールや酢酸エチル、脂肪族炭化水素のようなトルエンを含まない有機溶剤が用いられることがある。しかし、ワックスは、一般にこれらの溶剤には溶解しにくい貪溶媒であり、一方で、高温でワックスを可溶させ、冷却条件や見る貪溶媒の添加によって結晶化品を得る、いわゆる晶析法は困難である。

【0005】

【発明の目的】本発明は、インキに優れた耐摩耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えるよう、エチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなるエチレン系重合体組成物水性分散体、水性分散体からなる印刷インキ用添加剤、上記粒子からなる印刷インキ用添加剤、上記粒子が炭化水素溶剤に分散されてなるエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体、該有機溶剤分散体からなる印刷インキ用添加剤を提供することを目的としている。

【0006】

【発明の概要】本発明により下記のようなエチレン系重合体組成物水性分散体、エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体および印刷インキ用添加剤が提供される。

(1) (A) エチレン単独重合またはエチレン/α-オレフィン共重合体であって、グルバーミエーションクロ

(3)

特開2003-183453

4

マトグラフィー (GPC) で測定した数平均分子量 (M_n) が400～8,000の範囲にあり、 M_w/M_n が3以下であり、示差走査熱量計 (DSC) で測定した結晶化温度 (T_c (°C))、降温速度2°C/分) と密度勾配法で測定した密度 (D (kg/m³)) の関係が下記式 (1)

$$0.501 \times D - 366 \geq T_c \quad \dots (1)$$

を満たすエチレン系重合体と、(B) エチレン単独重合またはエチレン/α-オレフィン共重合体が不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルフォン酸塩で変性された変性エチレン系重合体であって、不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性率が、KOH滴定換算で、変性重合体1g当たり30～100mg KOHまたはスルフォン酸塩での変性率が、-SO₃H換算で、変性重合体1グラム当たり0.1～50ミリモルである変性エチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなるエチレン系重合体組成物水性分散体。

(2) 上記エチレン系重合体 (A) が、メタロセン触媒で合成されたものである(1)に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

(3) 上記エチレン系重合体 (A) と上記変性エチレン系重合体 (B)との重合比率 (A/B) が、95/5～50/50の範囲にある(1)または(2)に記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

(4) 上記エチレン系重合体 (A) が、密度勾配法による密度が850～920 kg/m³の範囲にあり、エチレン系重合体組成物の粒子の体積平均粒径が、1～20 μmの範囲にある(1)～(3)のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物水性分散体。

(5) (1)～(4)のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物水性分散体からなる印刷インキ用添加剤。

(6) (1)～(4)のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物の粒子からなる印刷インキ用添加剤。

(7) (1)～(4)のいずれかに記載のエチレン系重合体組成物の粒子が炭化水素溶剤に分散されてなるエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体。

(8) (7)に記載のエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体からなることを特徴とする印刷インキ用添加剤。

【0007】

【発明の具体的な説明】以下に本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体、エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体および印刷インキ用添加剤について具体的に説明する。本発明のエチレン系重合体組成物水性分散体は、(A) エチレン系重合体と、(B) 変性エチレン系重合体とからなるエチレン系重合体組成物の粒子が水に分散されてなる。

【0008】まず、本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体に用いられる、(A) エチレン系重合体および(B) 変性エチレン系重合体について説明する。

(A) エチレン系重合体

本発明で使用されるエチレン系重合体 (A) は、エチレン単独重合またはエチレン/α-オレフィン共重合体である。

【0009】ここでα-オレフィンとしては、炭素原子数3のプロパン、炭素原子数4の1-ブテン、炭素原子数5の1-ペンテン、炭素原子数6の1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、炭素原子数8の1-オクテンなどが挙げられ、好ましくは、プロパン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテンである。エチレン系重合体 (A) は、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー (GPC) で測定した数平均分子量 (M_n) が400～8,000、好ましくは1,000～8,000、より好ましくは2,000～5,000の範囲にある。

【0010】数平均分子量 (M_n) が上記範囲内にあると、組成物を水に分散するときに乳化し易く、かつ小粒径に分散し易い傾向がある。エチレン系重合体 (A) は、 M_w/M_n が3以下、好ましくは2.9以下、より好ましくは2.8以下である。 M_w/M_n が上記範囲内にあると、ローテール成分およびハイテール成分が少なくなるので、乳化時の分散性が向上し、より均一な分散体ができる傾向がある。

【0011】エチレン系重合体 (A) は、示差走査熱量計 (DSC) で測定した結晶化温度 (T_c (°C))、降温速度2°C/分) と密度勾配法で測定した密度 (D (kg/m³)) の関係が下記式 (1)

$$0.501 \times D - 366 \geq T_c \quad \dots (1)$$

好ましくは

$$0.501 \times D - 366.5 \geq T_c \quad \dots (1a)$$

より好ましくは

$$0.501 \times D - 367 \geq T_c \quad \dots (1b)$$

を満たす結晶化温度と密度の関係が上記式を満たすと、コモノマー組成分布の狭いエチレン系重合体となるので、より低タック性となる傾向がある。

【0012】このようなエチレン系重合体 (A) は、低分子量で低結晶成分が少ない。言い換えれば、コモノマー組成の分布が狭いため低タック性をもつ。本発明で用いられるエチレン系重合体 (A) は、例えば以下のようないかで触媒の存在下に、エチレンを単独重合するか、またはエチレンとα-オレフィンとを共重合することにより製造することができる。

【0013】エチレン系重合体 (A) を得るための触媒としては、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物と、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物とからなるメタロセン系触媒などの均一系触媒が挙げられる。バナジウム系触媒およびメタロセン系触媒は、公知であり例えば以下のようなものである。

【0014】(可溶性バナジウム化合物) バナジウム系

(4)

特開2003-183453

5

触媒を形成する可溶性バナジウム化合物としては、下記式(2)または(3)で表されるバナジウム化合物などが挙げられる。

VO(OR¹), X¹ … (2)

V(OR¹), X¹ … (3)

式中、R¹は炭化水素基、X¹はハロゲン原子である。

【0015】a, b, cおよびdはそれぞれ0≤a≤3, 0≤b≤3, 2≤a+b≤3, 0≤c≤4, 0≤d≤4, 3≤c+d≤4を満たす数である。なお、可溶性バナジウム化合物としては、電子供与体を接触させて得られる可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物を用いることもできる。

(有機アルミニウム化合物)バナジウム系触媒を形成する有機アルミニウム化合物としては、分子内に少なくとも1個のA¹–炭素結合を有する化合物が使用できる、このような化合物としては、例えば下記一般式(4)で表される有機アルミニウム化合物、

(R¹), A¹(OR¹), H, X¹ … (4)

(式中、R¹およびR²は互いに同一でも異なっていてもよく、炭素原子を通じて1~15個、好ましくは1~4個含む炭化水素基である。X¹はハロゲン原子である。mは0≤m≤3, nは0≤n≤3, pは0≤p≤3, qは0≤q≤3を満たす数であって、しかもm+n+p+q=3である。)

下記一般式(5)で表される第1層金属とアルミニウムとの錯アルキル化合物などが挙げられる。

【0016】(M¹) A¹(R¹) … (5)

(式中、M¹はL¹, NaまたはKであり、R¹は前記一般式(4)のR¹と同じである。)

(メタロセン化合物)メタロセン系触媒を形成するメタロセン化合物は、周期表第4族から選ばれる遷移金属のメタロセン化合物であり、具体的な例としては下記一般式(6)で表される化合物が挙げられる。

【0017】M¹L¹x … (6)

ここで、M¹は周期表第4族から選ばれる遷移金属、xは遷移金属M¹の原子価、L¹は配位子である。M¹で示される遷移金属の例としては、ジルコニウム、チタン、ハフニウムなどがある。L¹は遷移金属M¹に配位する配位子であって、そのうち少なくとも1個の配位子はシクロペンタジエニル骨格を有する配位子であって、このシクロペンタジエニル骨格を有する配位子は置換基を有してもよい。

【0018】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子L¹としては、例えばシクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、n-またはi-ブチルシクロペンタジエニル基、n-、i-、sec-またはt-ブチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、メチルベンジルシクロペンタジエニル

6

基等のアルキルまたはシクロアルキル置換シクロペンタジエニル基；さらにインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などが挙げられる。このシクロペンタジエニル骨格を有する基の水素は、ハロゲン原子またはトリアルキルシリル基などで置換されていてもよい。

【0019】前記のメタロセン化合物が、配位子Lとしてシクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上有する場合には、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基同士が、エチレン、プロピレン等のアルキレン基；イソプロピリデン、ジフェニルメチレン等の置換アルキレン基；シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基等の置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0020】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子（シクロペンタジエニル骨格を有しない配位子）Lとしては、炭素原子数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、スルホン酸含有基(-SO₃R¹)、ハロゲン原子または水素原子（ここで、R¹はアルキル基、ハロゲン原子で置換されたアルキル基、アリール基、またはハロゲン原子もしくはアルキル基で置換されたアリール基である。）などが挙げられる。

【0021】（メタロセン化合物の例-1）上記一般式(6)で表されるメタロセン化合物が、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式(7)で表される。

R¹, R², R³, R⁴, M¹ … (7)

ここで、M¹は周期表第4族から選ばれる遷移金属、R¹はシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）、R²、R³およびR⁴はそれぞれ独立にシクロペンタジエニル骨格を有するかまたは有しない基（配位子）である。kは1以上の整数であり、k+1+m+n=4である。

【0022】M¹がジルコニウムであり、かつシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個含むメタロセン化合物の例を次に挙げる。ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリド、ビス（1-メチル-3-ブチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムビス（トリフルオロメタンスルホナト）、ビス（1,3-ジメチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムジクロリドなど。

【0023】前記の化合物の中で、1,3-位置換シクロペンタジエニル基を1,2-位置換シクロペンタジエニル基に置き換えた化合物も用いることができる。またメタロセン化合物の別の例としては、上記一般式(7)において、R¹、R²、R³およびR⁴の少なくとも2個、例えばR¹およびR²がシクロペンタジエニル骨格を有する基（配位子）であり、この少なくとも2個の基がアルキレン基、置換アルキレン基、シリレン基または置換シリ

(5)

特開2003-183453

7

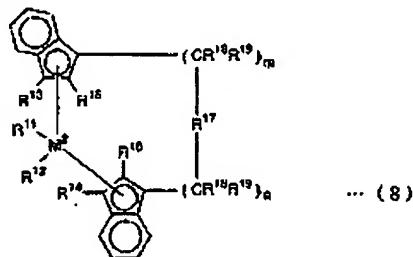
リレン基などを介して結合されているブリッジタイプのメタロセン化合物を使用することもできる。このときR'およびR''は、それぞれ独立に、前述したシクロペンタジエニル骨格を有する配位子Lと同様である。

【0024】このようなブリッジタイプのメタロセン化合物としては、エチレンビス(インデニル)ジメチルシリコニウム、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドなどが挙げられる。

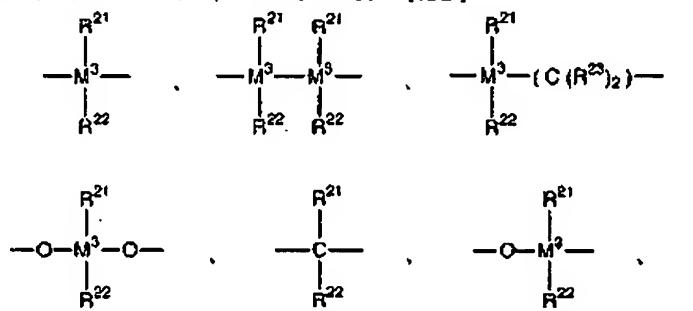
【0025】(メタロセン化合物の例-2)また別のメタロセン化合物の例としては、下記一般式(8)で表される特開平4-268307号公報記載のメタロセン化合物が挙げられる。

【0026】

【化1】



【0027】ここで、M'は周期表第4族遷移金属であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハafニウム^{＊30}



【0032】=BR¹¹、=AlR¹¹、-Ge-、-Sn-、-O-、-S-、=SO₂、=NR¹¹、=CO、=PR¹¹、=P(O)R¹¹など。M'はケイ素、ゲルマニウムまたは銀、好ましくはケイ素またはゲルマニウムである。ここで、R¹¹、R¹²およびR¹³は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；ハロゲン原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のフルオロアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のフルオロアリール基；炭

*が挙げられる。R¹¹およびR¹²は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数6～10のアリール基；炭素原子数6～10のアリーロキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数7～40のアルキルアリール基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；またはハロゲン原子であり、好ましくは塩素原子である。

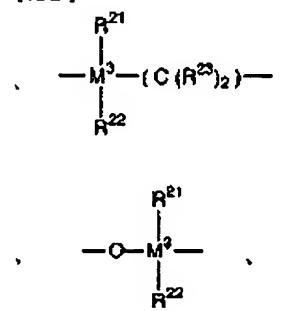
【0028】R¹¹およびR¹²は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子；ハロゲン原子；ハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～10のアルキル基；炭素原子数6～10のアリール基；-N(R¹¹)₂、-SR¹¹、-OS(R¹¹)₂、-S(R¹¹)₂、または-P(R¹¹)₃基である。ここで、R¹¹はハロゲン原子、好ましくは塩素原子；炭素原子数1～10、好ましくは1～3のアルキル基；または炭素原子数6～10、好ましくは6～8のアリール基である。R¹¹およびR¹²は、特に水素原子であることが好ましい。

【0029】R¹¹およびR¹²は、水素原子を除きR¹¹およびR¹²と同じであって、互いに同じでも異なっていてもよく、好ましくは同じである。R¹¹およびR¹²は、好ましくはハロゲン化されていてもよい炭素原子数1～4のアルキル基、具体的にはメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、トリフルオロメチル等が挙げられ、特にメチルが好ましい。

【0030】上記一般式(8)において、R¹¹は次の群から選ばれる。

【0031】

【化2】



素原子数1～10のアルコキシ基；炭素原子数2～10のアルケニル基；炭素原子数7～40のアリールアルキル基；炭素原子数8～40のアリールアルケニル基；または炭素原子数7～40のアルキルアリール基である。

「R¹¹とR¹²」または「R¹¹とR¹³」とは、それぞれそれらが結合する原子と一緒にになって環を形成してもよい。

【0033】また、R¹¹は、=CR¹¹R¹²、=SiR¹¹R¹²、=GeR¹¹R¹²、-O-、-S-、=SO₂、=P

(6)

特開2003-183453

9

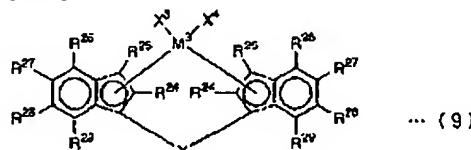
R^{11} または $=P(O)R^{11}$ であることが好ましい。 R^{10} および R^{11} は互いに同一でも異なるあっていてもよく、 R^{11} と同じものが挙げられる。 m および n は互いに同一でも異なるあっていてもよく、それぞれ0、1または2、好ましくは0または1であり、 $m+n$ は0、1または2、好ましくは0または1である。

【0034】上記一般式(8)で表されるメタロセン化合物の例としては、次の化合物が挙げられる。 rac -エチレン(2-メチル-1-インデニル)-ジルコニウム-ジクロライド、 rac -ジメチルシリレン(2-メチル-1-インデニル)-ジルコニウム-ジクロライドなど。これらのメタロセン化合物は、例えば、特開平4-268307号公報に記載の方法で製造することができる。

【0035】(メタロセン化合物の例-3)また、メタロセン化合物としては、下記一般式(9)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0036】

【化3】



【0037】式中、 M^3 は、周期表第4族の遷移金属原子を示し、具体的にはチタニウム、ジルコニウム、ハフニウムなどである。 R^{11} および R^{11} は互いに同一でも異なるあっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基を示す。

【0038】 R^{11} は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチルまたはプロピルの炭素原子数1~3*

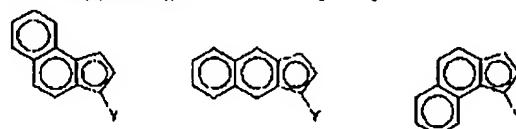
*のアルキル基であることが好ましい。 R^{11} は水素または炭化水素基が好ましく、特に水素原子、またはメチル、エチルもしくはプロピルの炭素原子数1~3のアルキル基であることが好ましい。 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{11} および R^{11} は、互いに同一でも異なるあっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基を示す。これらの中では水素、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基であることが好ましい。 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{11} 、 R^{10} と R^{11} のうち少なくとも1組は、それらが結合している炭素原子と一緒にになって、単環の芳香族環を形成していてもよい。また芳香族環を形成する基以外の基は、炭化水素基またはハロゲン化炭化水素基が2種以上ある場合には、これらが互いに結合して環状になっていてもよい。なお R^{11} が芳香族基以外の置換基である場合、水素原子であることが好ましい。

【0039】 X^3 および X^4 は互いに同一でも異なるあっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基、炭素原子数1~20の2価の炭化水素基、炭素原子数1~20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、 $-O^-$ 、 $-CO^-$ 、 $-S^-$ 、 $-SO^-$ 、 $-SO_2^-$ 、 $-N$ 、 $R^{10}-$ 、 $-P(R^{10})-$ 、 $-P(O)(R^{10})-$ 、 $-BR^{11}-$ または $-A_1R^{10}-$ (ただし、 R^{10} は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基、炭素原子数1~20のハロゲン化炭化水素基)を示す。

【0040】前記の式において、 R^{10} と R^{11} 、 R^{11} と R^{11} 、 R^{11} と R^{11} のうち少なくとも1組が互いに結合して形成する单環の芳香族環を含み、 M^3 に配位する配位子としては、次式で表されるものなどが挙げられる。

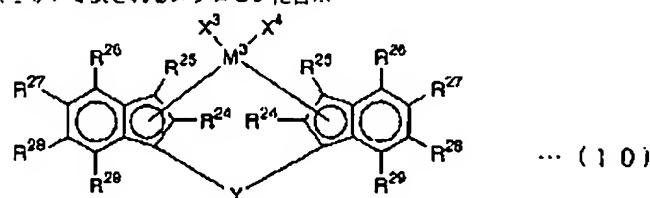
【0041】

【化4】



【0042】(式中、Yは前式に示したものと同じである。)

(メタロセン化合物の例-4)メタロセン化合物としては、また下記一般式(10)で表されるメタロセン化合物



40※物を用いることもできる。

【0043】

【化5】

(7)

特開2003-183453

11

【0044】式中、M'、R¹¹、R¹²、R¹³、R¹⁴、R¹⁵、R¹⁶およびR¹⁷は、上記一般式(9)で使用されたものと同じである。R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³のうち、R¹¹を含む2個の基がアルキル基であることが好ましく、R¹⁰とR¹¹、またはR¹¹とR¹²がアルキル基であることが好ましい。このアルキル基は、2級または3級アルキル基であることが好ましい。またこのアルキル基は、ハロゲン原子、ケイ素含有基で置換されていてもよく、ハロゲン原子、ケイ素含有基としては、R¹¹、R¹²で例示した置換基が挙げられる。

【0045】R¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³のうち、アルキル基以外の基は、水素原子であることが好ましい。またR¹⁰、R¹¹、R¹²およびR¹³は、これらから選ばれる2種の基が互いに結合して芳香族環以外の単環あるいは多環を形成していてもよい。ハロゲン原子としては、上記R¹¹およびR¹²と同様のものが挙げられる。

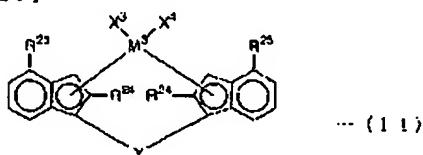
【0046】X¹、X²およびYとしては、上記と同様のものが挙げられる。上記一般式(10)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。rac-ジメチルシリレン-ビス(4,7-ジメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,7-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2,4,6-トリメチル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。

【0047】これらの化合物において、ジルコニウム金属を、チタニウム金属、ハフニウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。遷移金属化合物は、通常ラセミ体として用いられるが、R型またはS型を用いることもできる。

(メタロセン化合物の例-5) メタロセン化合物として、下記一般式(11)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

【0048】

[化6]



【0049】式中、M'、R¹¹、X¹、X²およびYは、上記一般式(9)で説明したと同じ原子または基が挙げられる。R¹¹は炭化水素基であることが好ましく、特にメチル、エチル、プロピルまたはブチルの炭素原子数1~4のアルキル基であることが好ましい。R¹¹は、炭素原子数6~16のアリール基を示す。R¹¹はフェニル、ナフチルであることが好ましい。アリール基は、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基または炭素原子数1~20のハロゲン化炭素基で置換されていて

12

もよい。

【0050】X¹およびX²としては、ハロゲン原子、炭素原子数1~20の炭化水素基であることが好ましい。上記一般式(11)で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。rac-ジメチルシリレン-ビス(4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(α-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(β-ナフチル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリド、rac-ジメチルシリレン-ビス(2-メチル-4-(1-アントリル)-1-インデニル)ジルコニウムジクロリドなど。またこれら化合物において、ジルコニウム金属をチタニウム金属またはハフニウム金属に置き換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0051】(メタロセン化合物の例-6) またメタロセン化合物として、下記一般式(12)で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

LaM'X¹、... (12)

ここで、M'は周期表第4族またはランタニド系列の金属である。Laは非局在化結合基の誘導体であり、金属M'活性サイトに拘束發何形状を付与している基である。X¹は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数20以下炭化水素基、20以下のケイ素を含有するシリル基または20以下のゲルマニウムを含有するゲルミル基である。

【0052】この化合物の中では、次式で示される化合物が好ましい。

【0053】

[化7]



【0054】M'は、チタン、ジルコニウムまたはハフニウムである。X¹は上記一般式(12)で説明したものと同様である。CpはM'にπ結合しており、かつ置換基乙を有する置換シクロペンタジエニル基である。Zは酸素、イオウ、ホウ素または周期表第4族の元素(例えばケイ素、ゲルマニウムまたは錫)である。

【0055】Yは窒素、リン、酸素またはイオウを含む配位子であり、乙とYとで橋接環を形成していてよい。このような式で表されるメタロセン化合物の具体的な例を次に示す。(ジメチル(1-ブチルアミド)(テトラメチル-カ'-シクロペンタジエニル)シラン)チタンジクロリド、((1-ブチルアミド)(アトラメチル-カ'-シクロペンタジエニル)-1,2-エタンジイル)チタ

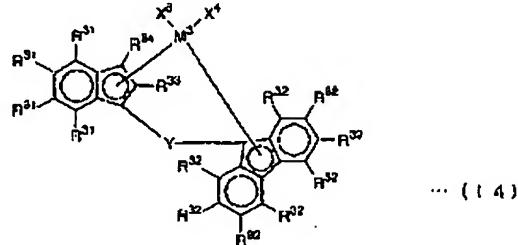
(8)

特開2003-183453

13

ンジクロリドなど。またこのメタロセン化合物において、チタンをジルコニウムまたはハフニウムに置き換えた化合物を挙げることもできる。

【0056】(メタロセン化合物の例-7) またメタロ*



【0058】M'は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的には、チタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R'1は互いに同一でも異なっていてもよく、そのうち少なくとも1個以上が炭素原子数11～20のアリール基、炭素原子数12～40のアリールアルキル基、炭素原子数13～40のアリールアルケニル基、炭素原子数12～40のアルキルアリール基またはケイ素含有基であるか、またはR'1で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成している。この場合、R'1により形成される環はR'1が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20である。

【0059】アリール基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基および芳香族環、脂肪族環を形成しているR'1以外のR'1は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。R'1は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0060】また、R'1で示される基のうち隣接する少なくとも2個の基が、それらの結合する炭素原子とともに、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成していてもよい。この場合、R'1により形成される環はR'1が結合する炭素原子を含んで全体として炭素原子数が4～20であり、芳香族環、脂肪族環を形成しているR'1以外のR'1は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基またはケイ素含有基である。

【0061】なお、R'1で示される2個の基が、単数または複数の芳香族環または脂肪族環を形成して構成される基にはフルオレニル基が次式のような構造になる構造も含まれる。

14

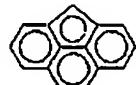
* セン化合物としては、下記一般式(14)で表されるメタロセン化合物を使用することもできる。

【0057】

【化8】

【0062】

【化9】



【0063】R'1は、水素原子またはアルキル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、プロピルの炭素原子数1～3の炭化水素基であることが好ましい。このような置換基としてR'1を有するフルオレニル基としては、2,7-ジアルキルフルオレニル基が好適な例としてあげられ、この場合の2,7-ジアルキルのアルキル基としては、炭素原子数1～5のアルキル基が挙げられる。また、R'1とR'1は、互いに同一でも異なっていてもよい。

【0064】R'1およびR'1は互いに同一でも異なっていてもよく、前記と同様の水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。これらのうち、R'1およびR'1は、少なくとも一方が炭素原子数1～3のアルキル基であることが好ましい。

【0065】X'およびX'1は互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX'1とX'1とから形成された共役ジエン残基である。X'1とX'1とから形成された共役ジエン残基としては、1,3-ブタジエン、2,4-ヘキサジエン、1-フェニル-1,3-ペンタジエン、1,4-ジフェニルブタジエンの残基が好ましく、これらの残基はさらに炭素原子数1～10の炭化水素基で置換されていてもよい。

【0066】X'およびX'1としては、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基またはイオウ含有基であ

(9)

特開2003-183453

15

ことが好ましい。Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR¹⁰-、-P(R¹¹)-、-P(O)(R¹¹)-、-BR¹¹-または-A¹R¹¹-（ただし、R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基）を示す。

【0067】これらの2価の基のうちでも、-Y-の最短連結部が1個または2個の原子で構成されているものが好ましい。また、R¹¹は、ハロゲン原子、炭素原子数*

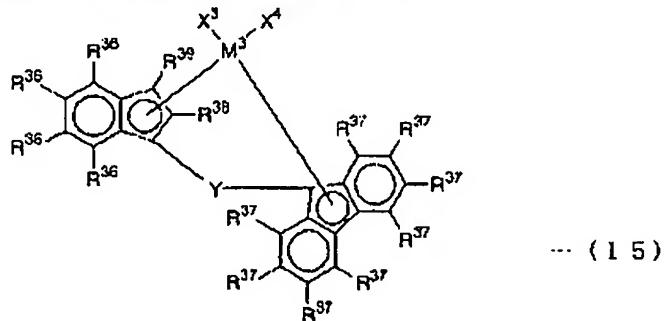
16

* 1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基である。Yは、炭素原子数1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。

【0068】（メタロセン化合物の例-8）またメタロセン化合物としては、下記一般式（15）で表されるメタロセン化合物を用いることもできる。

【0069】

【化10】



【0070】式中、M'は周期表第4族の遷移金属原子であり、具体的にはチタニウム、ジルコニウムまたはハフニウムであり、好ましくはジルコニウムである。R¹⁰は互いに同一でも異なるてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基およびアルケニル基は、ハロゲン原子で置換してもよい。

【0071】これらのうちR¹¹は、アルキル基、アリール基または水素原子であることが好ましく、特にメチル、エチル、n-ブロビル、i-ブロビル、n-ブチル、t-ブチル-ブチルの炭素原子数1～3の炭化水素基、フェニル、 α -ナフチル、 β -ナフチルなどのアリール基または水素原子であることが好ましい。R¹¹は互いに同一でも異なるてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数6～20のアリール基、炭素原子数2～10のアルケニル基、炭素原子数7～40のアリールアルキル基、炭素原子数8～40のアリールアルケニル基、炭素原子数7～40のアルキルアリール基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。なお、上記アルキル基、アリール基、アルケニル基、アリールアルキル基、アリールアルケニル基、アルキルアリール基は、ハロゲンが置換してもよい。

【0072】これらのうちR¹¹は、水素原子またはアル

キル基であることが好ましく、特に水素原子またはメチル、エチル、n-ブロビル、i-ブロビル、n-ブチル、t-ブチル-ブチルの炭素原子数1～4の炭化水素基であることが好ましい。また、前記R¹⁰とR¹¹は、互いに同一でも異なるてもよい。R¹⁰およびR¹¹は、いずれか一方が炭素原子数1～5のアルキル基であり、他方は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～10のアルキル基、炭素原子数2～10のアルケニル基、ケイ素含有基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基またはリン含有基である。

【0073】これらのうち、R¹⁰およびR¹¹は、いずれか一方がメチル、エチル、ブロビルなどの炭素原子数1～3のアルキル基であり、他方は水素原子であることが好ましい。X¹およびX⁴は互いに同一でも異なるてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基もしくは窒素含有基、またはX¹とX⁴とから形成された共役ジエン残基である。これらのうち、ハロゲン原子または炭素原子数1～20の炭化水素基であることが好ましい。

【0074】Yは、炭素原子数1～20の2価の炭化水素基、炭素原子数1～20の2価のハロゲン化炭化水素基、2価のケイ素含有基、2価のゲルマニウム含有基、2価のスズ含有基、-O-、-CO-、-S-、-SO-、-SO₂-、-NR¹⁰-、-P(R¹¹)-、-P(O)(R¹¹)-、-BR¹¹-または-A¹R¹¹-（ただし、R¹¹は水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20の炭

(10)

特開2003-183453

17

化水素基、炭素原子数1～20のハロゲン化炭化水素基)を示す。

【0075】これらのうちYは、炭素原子数1～5の2価の炭化水素基、2価のケイ素含有基または2価のゲルマニウム含有基であることが好ましく、2価のケイ素含有基であることがより好ましく、アルキルシリレン、アルキルアリールシリレンまたはアリールシリレンであることが特に好ましい。以上に説明したメタロセン化合物は、単独あるいは2種以上組み合せて用いられる。またメタロセン化合物は、炭化水素またはハロゲン化炭化水素などに希釈して用いてもよい。

【0076】(有機アルミニウムオキシ化合物)有機アルミニウムオキシ化合物は、公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物であってもよい。このような公知のアルミノオキサンは、具体的には次式で表される。

【0077】

【化11】



【0078】ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5～40の整数である。アルミノオキサンは式(OA₁(R'))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OA₁(R''))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位(ここで、R'およびR''はRと同様の炭化水素基を示すことがで、R'およびR''は相異なる基を表す。)からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてよい。なお有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有してもよい。

【0079】(イオン化イオン性化合物)イオン化イオン性化合物(イオン性イオン化化合物、イオン性化合物と称される場合もある)としては、ルイス酸、イオン性化合物、ボラン化合物およびカルボラン化合物を例示することができる。ルイス酸としては、BR₃(Rは、フッ素、メチル基、トリフルオロメチル基などの置換基を有していてもよいフェニル基またはフッ素である。)で表される化合物が挙げられる。ルイス酸の具体的なものとしては、トリフルオロボロン、トリフュニルボロン、トリス(4-フルオロフェニル)ボロン、トリス(3,5-ジフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-フルオロメチルフェニル)ボロン、トリス(ベンタフルオロフェニル)ボロン、トリス(4-トリル)ボロン、トリス(3,5-ジメチルフェニル)ボロンなどが挙げられる。

【0080】前記イオン性化合物としては、トリアルキ

18

ル置換アンモニウム塩、N,N-ジアルキルアニリニウム塩、ジアルキルアンモニウム塩、トリアリールホスフオニウム塩などが挙げられる。イオン性化合物としてのトリアルキル置換アンモニウム塩としては、トリエチルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリプロピルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。イオン性化合物としてのジアルキルアンモニウム塩としては、ジ(1-プロピル)アンモニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ホウ素、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラ(フェニル)ホウ素などが挙げられる。

【0081】前記イオン性化合物としては、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ベンタフルオロフェニル)ボレート、フェロセニウムテトラ(ベンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることもできる。前記ボラン化合物としては、デカボラン(9)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ノナボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]デカボレート、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(デカハイドライドデカボレート)ニッケル酸塩(III)などの金属ボランアニオンの塩などが挙げられる。

【0082】前記カルボラン化合物としては、4-カルバノナボラン(9)、1,3-ジカルバノナボラン(8)、ビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケル酸塩(IV)などの金属カルボランアニオンの塩などが挙げられる。このようなイオン化イオン性化合物は、単独あるいは2種以上組み合せて用いられる。また有機アルミニウムオキシ化合物およびイオン化イオン性化合物は、前記担体化合物に担持させて用いることができる。

【0083】またメタロセン系触媒を形成するに際しては、有機アルミニウムオキシ化合物および/またはイオン化イオン性化合物とともに、前記した有機アルミニウム化合物を用いてもよい。

(重合)本発明で用いられるエチレン系重合体(A)は、上記バナジウム系触媒またはメタロセン系触媒の存在下に、エチレンを通常温度で単独重合するか、またはエチレン、α-オレフィン、および必要により共重合する他のモノマーを共重合させる。この際、一般に炭化水素溶媒が用いられるが、α-オレフィンを溶媒として用いてもよい。なお、ここで用いる各モノマーは、前述した通りである。

【0084】重合方法は、エチレン系重合体(A)がヘキサン等の溶媒中に粒子として存在する状態で重合する懸滴重合、溶剤を用いないで重合する気相重合、そして140℃以上の重合温度で、エチレン系重合体(A)が

(11)

19

溶剤と共にまたは単独で溶融した状態で重合する溶液重合が可能であり、その中でも溶液重合が経済性と品質の両面で好ましい。

【0085】重合反応は、バッチ法あるいは連続法いずれの方法で行ってもよい。重合をバッチ法で実施する際としては、前記の触媒成分は次に説明する濃度下で用いられる。バナジウム系触媒が用いられる場合には、重合系内の可溶性バナジウム化合物の濃度は、通常0.01～5ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは0.05～3ミリモル/リットルである。可溶性バナジウム化合物は、重合系内に存在する可溶性バナジウム化合物の濃度の10倍以下、好ましくは1～7倍、さらに好ましくは1～5倍の濃度で供給されることが望ましい。また有機アルミニウム化合物は、重合系内のバナジウム原子に対するアルミニウム原子のモル比(A1/V)で、2以上、好ましくは2～5、さらに好ましくは3～20の量で供給される。

【0086】可溶性バナジウム化合物および有機アルミニウム化合物は、通常前記炭化水素溶媒および/または液状のモノマーで希釈して供給される。この際、可溶性バナジウム化合物は前記の濃度に希釈されることが望ましいが、有機アルミニウム化合物は重合系内における濃度の例えは50倍以下の任意の濃度に調整して重合系内に供給されることが望ましい。

【0087】またメタロセン系触媒が用いられる場合には、重合系内のメタロセン化合物の濃度は、通常0.00005～0.1ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは0.0001～0.05ミリモル/リットルである。また有機アルミニウムオキシ化合物は、重合系内のメタロセン化合物中の遷移金属に対するアルミニウム原子のモル比(A1/遷移金属)で、1～10000、好ましくは10～5000の量で供給される。

【0088】イオン化イオン性化合物は、重合系内のメタロセン化合物に対するイオン化イオン性化合物のモル比(イオン化イオン性化合物/メタロセン化合物)で表して、0.5～20、好ましくは1～10の量で供給される。また有機アルミニウム化合物が用いられる場合には、通常約0～5ミリモル/リットル(重合容積)、好ましくは約0～2ミリモル/リットルとなるような量で用いられる。

【0089】前記バナジウム系触媒の存在下に重合させる場合には、重合反応は、通常温度が-50～+100°C、好ましくは-30～+80°C、さらに好ましくは-20～+60°Cで、圧力が0を越えて4.9MPa(50kgf/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を超えて2.0MPa(20kgf/cm²、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

【0090】前記メタロセン触媒の存在下に重合させる場合には、重合反応は、通常温度が-20～+180°C、好ましくは0～170°C、さらに好ましくは80～

特開2003-183453

20

170°Cで、圧力が0を超えて7.8MPa(80kgf/cm²、ゲージ圧)以下、好ましくは0を越えて4.9MPa(50kgf/cm²、ゲージ圧)以下の条件下に行われる。

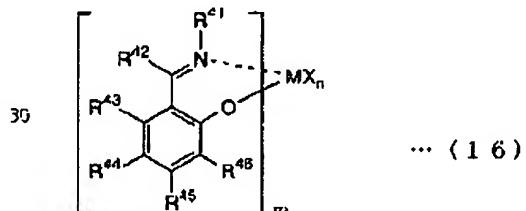
【0091】重合に際して、エチレンおよび必要に応じて用いられるα-オレフィンは、前記した特定組成のエチレン系重合体(A)が得られるような重合条件で重合系に供給される。また重合に際しては、水素などの分子量調節剤を添加することもできる。このようにして重合させると、生成した重合体は通常これを含む重合液として得られるので、常法により処理すると、本発明に係るエチレン系重合体(A)が得られる。

【0092】エチレン系重合体(A)の合成方法として、上記メタロセン触媒以外に各種錯体触媒を用いる方法が挙げられ、一例として特開2001-2731号公報記載の錯体化合物を用いた重合方法が挙げられる。具体的には、下記一般式(16)で表される錯体化合物と、有機金属化合物、有機アルミニウムオキシ化合物および一般式(16)で表される錯体化合物と反応してイオン対を形成する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物とからなるオレフィン重合用触媒により、エチレンを単独重合するか、またはエチレンとα-オレフィンとを共重合する。

【0093】(錯体化合物)

【0094】

【化12】



【0095】(なお、N—MXnは、一般的には配位していることを示すが、本発明においては配位していてもしないなくてもよい。)

一般式(16)中、MXnは周期表第3～11族の遷移金属原子(3族にはランタノイドも含まれる)を示し、好ましくは3～9族(3族にはランタノイドも含まれる)の金属原子であり、より好ましくは3～5族および9族の金属原子であり、さらに好ましくは4族または5族の金属原子であり、特に好ましくはチタン、ジルコニウム、ハフニウムである。

【0096】R41～R46は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、グルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよい。

(12)

特開2003-183453

21

【0097】なお、R¹⁰は水素以外の置換基であることが好ましい。R¹¹～R¹⁹は、これらのうちの2個以上の基、好ましくは隣接する基が互いに連結して脂防環、芳香環または、窒素原子などの異原子を含む炭化水素環を形成していてもよく、これらの環はさらに置換基を有していてもよい。また、mが2以上の場合には、1つの配位子に属するR¹¹～R¹⁹と他の配位子に属するR¹¹～R¹⁹とが連絡されていてもよい。さらに、mが2以上の場合にはR¹¹同士、R¹¹同士、R¹¹同士、R¹¹同士、R¹¹同士、R¹¹同士は、互いに同一でも異なっていてよい。

【0098】nは、Mの値数を満たす数であり、具体的には0～5、好ましくは1～4、より好ましくは1～3の整数である。Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含*

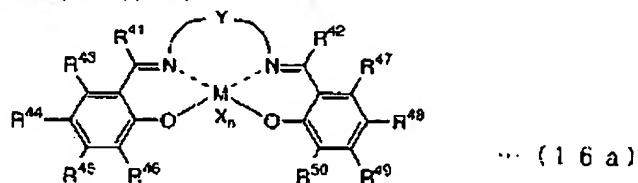
* 有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、グルマニウム含有基、またはスズ含有基を示す。なお、nが2以上の場合には、互いに同一であっても、異なっていてよい。

【0099】なお、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよい。またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよい。このような、上記一般式(16)で表される錯体化合物の具体的な例は、特開2001-2731号公報の段落番号【0065】～【0076】に示されている。

【0100】また、一般式(16)で表される錯体化合物としては、下記一般式(16a)で表される錯体化合物がある。

【0101】

【化13】



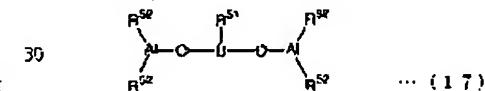
【0102】式中、Mは周期表第3～11族の遷移金属原子を示し、R¹¹～R¹⁹は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ヘテロ環式化合物残基、酸素含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、イオウ含有基、リン含有基、ケイ素含有基、グルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、これらのうちの2個以上が互いに連結して環を形成していてもよく、nは、Mの値数を満たす数であり、Xは、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、酸素含有基、イオウ含有基、窒素含有基、ホウ素含有基、アルミニウム含有基、リン含有基、ハロゲン含有基、ヘテロ環式化合物残基、ケイ素含有基、グルマニウム含有基、またはスズ含有基を示し、nが2以上の場合は、Xで示される複数の基は互いに同一でも異なっていてもよく、またXで示される複数の基は互いに結合して環を形成してもよく、Yは、酸素、硫黄、炭素、窒素、リン、ケイ素、セレン、スズおよび硼素からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を含む2個の結合基を示し、炭化水素基である場合には炭素数3個以上からなる基である。nが2以上の場合、2個以上のXが互いに連絡して形成する環は、芳香族環であっても、脂防族環であってもよい。

【0103】上記一般式(16a)で表される錯体化合物の具体的な例は、特開2001-2731号公報の段落番号【0085】ないし【0087】に示されている。有機金属化合物としては、好ましくは上記有機アルミニウム化合物が用いられる。有機金属化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いられる。有機アルミニウムオキシ化合物としては、上記有機アルミニウ

ムオキシ化合物が用いられる。また、有機アルミニウムオキシ化合物としては、下記一般式(17)で表されるボロンを含んだ有機アルミニウムオキシ化合物を用いることができる。

【0104】

【化14】



【0105】式中、R¹¹は炭素原子数1～10の炭化水素基を示す。R¹¹は、互いに同一でも異なっていてもよく、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数が1～10の炭化水素基を示す。上記のような有機アルミニウムオキシ化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合させて用いられる。

【0106】上記一般式(16)で表される錯体化合物と反応してイオン対を形成する化合物としては、上記イオン化イオン化化合物が挙げられる。イオン化イオン化化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合せて用いられる。

(重合) 重合は溶解重合、懸滴重合などの液相重合法または気相重合法のいずれにおいても実施できる。液相重合法において用いられる不活性炭化水素媒体として具体的には、プロパン、ブタン、ベンタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン、デカン、ドデカン、灯油などの脂防族炭化水素；シクロヘキサン、シクロオクタン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエ

(13)

特開2003-183453

23

ン、キシレンなどの芳香族炭化水素；エチレンクロリド、クロルベンゼン、ジクロロメタンなどのハロゲン化炭化水素またはこれらの混合物などを挙げることができ。オレフィン自身を溶媒として用いることもできる。【0107】上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行おうに際して、錯体化合物は通常 $10^{-11} \sim 10^{-4}$ モル、好ましくは $10^{-10} \sim 10^{-3}$ モルになるような量で用いられる。有機金属化合物は、有機金属化合物と、錯体化合物の遷移金属原子（M）とのモル比（有機金属化合物/M）が、通常0.01～1.00,000、好ましくは0.05～50,000となるような量で用いられる。

【0108】有機アルミニウムオキシ化合物は、有機アルミニウムオキシ化合物中のアルミニウム原子と、錯体化合物中の遷移金属原子（M）とのモル比（Al/M）が、通常 $10 \sim 500,000$ 、好ましくは $20 \sim 100,000$ となるような量で用いられる。イオン化イオン性化合物は、イオン化イオン性化合物と、錯体化合物中の遷移金属原子（M）とのモル比（イオン化イオン性化合物/M）が、通常1～20、好ましくは1～10となるような量で用いられる。

【0109】また、このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常 $-50 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは -170°C の範囲である。重合圧力は、通常常圧～ 9.8 MPa (100 kg/cm^2 、ゲージ圧)、好ましくは常圧～ 4.9 MPa (50 kg/cm^2 、ゲージ圧)の条件下であり、重合反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれの方法においても行うことができる。さらに重合を反応条件の異なる2段以上に分けて行うことも可能である。

【0110】この方法により、重合体鎖の片側末端にビニル型またはビニリデン型の不飽和結合を含むエチレン系重合体が得られ、このエチレン系重合体は、変性エチレン系重合体（B）の $-\text{SO}_2-$ の付与体としても使用可能である。

（B）変性エチレン系重合体

変性エチレン系重合体（B）は、エチレン単独重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体が、不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルファン酸塩で変性された変性エチレン系重合体である。

【0111】変性エチレン系重合体（B）の調製に用いられる、エチレン単独重合またはエチレン/ α -オレフィン共重合体（以下「原斜エチレン系重合体」ともいいう。）としては、例えば上記エチレン系重合体（A）が挙げられる。変性エチレン系重合体（B）は、従来公知の方法で調製することができ、例えば（i）原斜エチレン系重合体と、（ii）不飽和カルボン酸もしくはその誘導体またはスルファン酸塩と、（iii）有機過酸化物などの重合開始剤の存在下に溶融混練するか、または（i）エチレン系重合体と、（ii）不飽和カルボン酸も

24

しくはその誘導体またはスルファン酸塩と有機溶媒に溶解した溶液中で（iii）有機過酸化物などの重合開始剤の存在下に混練することにより得られる。

【0112】変性エチレン系重合体（B）の変性に用いられる不飽和カルボン酸またはその誘導体としては、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-sec-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-2-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸イソヘキシル、アクリル酸フェニル、アクリル酸-2-クロロフェニル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリル酸-3-メトキシブチル、アクリル酸ジエチルグリコールエトキシレート、アクリル酸-2,2,2-トリフルオロエチルなどのアクリル酸エステル類；メタクリル酸メチル、メタアクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸-sec-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-2-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸ヘキシル、メタクリル酸デシル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸-2-クロロヘキシル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸-2-ヘキシルエチル、メタクリル酸-2,2,2-トリフルオロエチル等のメタクリル酸エステル類；マレイン酸エチル、マレイン酸プロピル、マレイン酸ブチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジプロピル、マレイン酸ジブチル等のマレイン酸エステル類；フマル酸エチル、フマル酸ブチル、フマル酸ジブチル等のフマル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、クロトン酸、ナシック酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等のジカルボン酸類；無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸、無水アリルコハク酸、無水グルタコン酸、無水ナシック酸などの無水物などが挙げられる。

【0113】変性エチレン系重合体（B）は、不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性量が、KOH滴定換算で、重合体1g当たり $30 \sim 100 \text{ mg KOH}$ であることが好ましく、 $30 \sim 60 \text{ mg KOH}$ であることがさらに好ましい。不飽和カルボン酸またはその誘導体での変性量が上記範囲内にあると、水性分散体から得られる微粒子の吸湿性が適度であり、耐水性、耐候性等に優れる傾向がある。また、水添加後の乾相が十分であり、水性分散体が高収率で得られる傾向がある。

【0114】スルファン酸塩で変性されている場合は、変性量が重合体1g当たり0.1～1.00ミリモルであることが好ましく、5～50ミリモルであることがさらに好ましい。スルファン酸塩での変性量が上記範囲内にあると、未乳化物が発生し難く、かつ乳化剤以外にスルファン酸塩の凝集物が発生し難くなる傾向がある。

【0115】エチレン系重合体組成物水性分散体の調製

(14)

25

方法

本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体は、例えば上記エチレン系重合体(A)と変性エチレン系重合体(B)とから得られるエチレン系重合体組成物を水に分散させることにより調製することができる。具体的には、まずエチレン系重合体(A)と変性エチレン系重合体(B)とを溶融混練する。この際、エチレン系重合体(A)と変性エチレン系重合体(B)との重合比率(A/B)は、95/5~50/50であることが好ましく、90/10~60/40であることがさらに好ましい。

【0116】溶融混練の際の温度は、エチレン系重合体(A)と変性エチレン系重合体(B)のうち高いものの融点以上、好ましくは溶融粘度が10¹ poise以下になる温度以上である。次に、溶融混練物に水を添加し、樹脂固形分が分散粒子となるように樹脂が溶融状態のまま樹脂と水とを混練を行うことにより、溶融した樹脂を水性分散体に転相させることができる。この工程で後述するような堿基性物質、界面活性剤を添加することができる。

【0117】水は、エチレン系重合体組成物水性分散体全体に対して、1~40重量%、好ましくは15~30重量%となるような量で添加することが好ましい。堿基性物質は、そのまま添加したり、水溶液として添加したりすることができるが、上記水に溶解して用いることが好ましい。堿基性物質の添加量は、通常変性エチレン系重合体を中和するのに必要な量である。

【0118】エチレン系重合体組成物水性分散体の分散粒子の体積50%平均粒径は、0.1~10μmであることが好ましく、0.2~5μmであることがさらに好ましい。このようにして得られたエチレン系重合体組成物水性分散体は、固形分が60重量%以上であり、70重量%以上であることが好ましい。このような高固形分のエチレン系重合体組成物水性分散体は、見かけ上固体であり、水を加えることによって固形分が微細粒子として水相中に均一に分散するものであることが好ましい。

【0119】本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体は、種々の用途に用いることができるが、印刷インキ用添加剤、特に水性インキ用添加剤として好適に用いることができ、インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えることができる。高固形分のエチレン系重合体組成物水性分散体は、必要に応じて、水または堿基性水溶液等(温水含む)を加え搅拌することにより、流動性のある液状の水性分散体となる。このように、高固形分のエチレン系重合体組成物水性分散体をさらに水中に均一に微細分散することにより、固形分濃度、粘度、pH等の液物性を幅広く調整することが可能となり、広範囲のインキへの添加が可能となる。このように、固形分濃度、粘度、pH等の調製されたエチレン系重合体組成物水性分散体もまた、インキ

特開2003-183453

26

に優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えることができる。

【0120】(堿基性物質) 堀基性物質としては、水中で堿基として作用する以下の物質、例えば、アルカリ金属；アルカリ土類金属；アンモニア；アミン；アルカリ金属の酸化物、水酸化物、磷酸塩または水素化物；アルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、磷酸塩または水素化物；アルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドなどが挙げられる。さらに具体的には、アルカリ金属としてはナトリウム、カリウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属としてはカルシウム、ストロンチウム、バリウムなどが挙げられ、アミンとしてはヒドロキシルアミン、ヒドラジンなどの無機アミン、メチルアミン、エチルアミン、エタノールアミン、シクロヘキシルアミンなどが挙げられ、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の酸化物、水酸化物、弱酸塩または水素化物としては酸化ナトリウム、過酸化ナトリウム、酸化カリウム、過酸化カリウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、水酸化ストロンチウム、水酸化バリウム、水素化ナトリウム、水素化カリウム、水素化カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウムなどが挙げられ、アンモニアおよびアミンの化合物としては例えば水酸化アンモニアム、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドなどの四級アンモニウム化合物、ヒドラジン水和物などが挙げられる。

【0121】(界面活性剤) 本発明に係るエチレン系重合体組成物水性分散体では、必要に応じて界面活性剤が併用される。変性エチレン重合体(B)がカルボン酸またはその誘導体で変性されたものである場合は、ノニオン系界面活性剤が適し、変性エチレン系重合体(B)がスルフォン酸で変性されたものである場合は、アニオン系界面活性剤が適する。界面活性剤を用いることによりエチレン系重合体組成物の分散性を向上させることができる。

【0122】ノニオン界面活性剤としては、親水性・親油性バランス(HLB)の低いもの、好ましくはHLBが1.2以下、さらに好ましくは1.0以下、特に好ましくは5~1.0の範囲のものが用いられる。具体的には、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸アミドエーテル、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン多価アルコール脂肪酸エステル、脂肪酸ショ糖エステル、アルキロールアミド、ポリオキシアルキレンブロッコポリマーなどの内で、HLBが上記範囲内にある界面活性剤が用いられる。これらのノニオン界面活性剤では一般に、ポリオキシエチレン単位の含有量が減少するほどHLBが低下するので、エチレンオキサイドの付加モ

(15)

特開2003-183453

27

ル数を調節することにより、所望のHLBのノニオン界面活性剤が得られる。ノニオン系界面活性剤の添加量は、変性エチレン系重合体当たり0.1～1.0重量%、好ましくは0.3～2.0重量%の範囲が望ましい。

【0123】アニオン系界面活性剤としては、例えば第1級高級脂肪酸塩、第2級高級脂肪酸塩、第1級高級アルコール硫酸エステル塩、第2級高級アルコール硫酸エステル塩、高級アルキルジスルホン酸塩、スルホン酸化高級脂肪酸塩、高級脂肪酸硫酸エステル塩、高級脂肪酸エステルスルホン酸塩、高級アルコールエーテルの硫酸エステル塩、高級アルコールエーテルのスルホン酸塩、高級脂肪酸アミドのアルキロール化硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルフェノールスルホン酸塩、アルキルナフタリンスルホン酸塩、アルキルベンジミダゾールスルホン酸塩等塩基性物質と反応してアニオン界面活性剤となったものならいかなるものでもよい。これらの界面活性剤のより具体的な化合物名は、例えば堀口博善「合成界面活性剤」(昭和41、三共出版)に示されている。これらの中でもアルキルベンゼンスルホン酸塩が特に好適であり、より具体的にはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムである。

【0124】このような界面活性剤を含有させる方法として、エチレン系重合体(A)と変性エチレン系重合体(B)とともに原料として配合してもよいし、予め水溶液としておき、溶融混練時に添加してもよい。また含有量としては、エチレン系重合体組成物水性分散体に対して10重量%以下が好ましく、3重量%以下がさらに好ましい。界面活性剤を10重量%を超える量で含有すると、水性分散体から得られる微粒子の吸湿性が高く、耐水性、耐候性等が低下することがある。

【0125】エチレン系重合体組成物有機溶媒分散体本発明に係るエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体は、上記エチレン系重合体組成物の粒子が炭化水素溶剤に分散されてなる。このようなエチレン系重合体組成物有機溶剤分散体は、例えば上記エチレン系重合体組成物水性分散体から水を除去して得られる粒子を炭化水素溶媒に再分散することにより調製することができる。

【0126】具体的には、まず上記エチレン系重合体組成物水性分散体の調製に使用した塩基性物質を中和させるに必要な量の酸を添加することにより、分散しているエチレン系重合体組成物の粒子を凝集させる。水性分散体に酸を添加すると、カルボキシルアニオンの対イオンとなっている塩基が酸で中和され、カルボキシル基は、電離度の小さい水素イオン型となる。このため、エチレン系重合体組成物の粒子は、水中における自己乳化性または自己分散性が大幅に減少し、凝集する。

【0127】中和に用いられる酸としては、例えば硫酸、塩酸、硝酸、リン酸などの無機酸または各種スルファン酸などの有機酸が用いられる。このような酸を用いると、中和反応の結果形成される塩は水溶性を示す。中

16 28

和に用いられる酸は、水相のpHが通常6以下、好ましくは2～4となるような量で用いられる。中和時における水性分散体の温度は、通常室温程度であり、所望により60℃程度まで加温してもよい。また、水性分散液の濃度は、操作性を考慮すると、5～50重量%の範囲が好ましい。

【0128】次に、このように凝集したエチレン系重合体組成物の粒子と水とを分離する。分離方法は、特に限定されないが、例えばフィルターろ過、遠心分離、浮上分離などの方法が用いられる。なお、フィルターを備えた遠心分離装置を用いれば、水の除去操作と、ウエットケーキの親水性溶媒による後述するような洗浄操作とを同一装置で効率的に行うことができる。

【0129】エチレン系重合体組成物の粒子と水とを分離することにより得られた凝集物のウエットケーキを、乾燥しないうちに親水性溶媒で洗浄することにより、ウエットケーキ中に残存する水分を親水性溶媒で置換して除去する。このように、ウエットケーキを親水性溶媒で洗浄することにより、残存する水分のほとんどを除去できる。そして、このように親水性溶媒で洗浄することによっては、ウエットケーキが乾燥状態になることはない。従って、エチレン系重合体組成物が本来有している親油性が損なわれることなく、エチレン系重合体組成物の粒子は、有機溶媒に対する微粒子の再分散性が低下することはない。

【0130】ここで親水性溶媒としては、水および再分散媒となる炭化水素系有機溶媒の両者に各々常温で10重量%以上溶解する溶媒が用いられる。このような親水性溶媒としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類が好ましく用いられる。なお後述する再分散に用いられる炭化水素溶媒が親水性溶媒であるときには、上記ウエットケーキの洗浄に、再分散に用いられる炭化水素溶媒を用いることもできる。親水性溶媒は、ウエットケーキ中の微粒子と同重量もしくはそれ以上の量で用いられる。

【0131】統いて、親水性溶媒で洗浄されたウエットケーキを炭化水素溶媒中に再分散させる。炭化水素溶媒としては、任意の炭化水素を用いることができるが、例えばグラビアインキなどの配合剤としてエチレン系重合体組成物有機溶媒分散体を用いる場合には、トルエン、キシレン、メチルイソブチルケトン、イソプロピルアルコールなどが好ましく、オフセットインキなどの配合剤として用いる場合には、上記の溶媒よりも高沸点のn-デカン、軽油または軽油の分留溶剤等を用いることが好ましい。

【0132】エチレン系重合体組成物の粒子を炭化水素溶媒に再分散させるには、通常、攪拌装置を用い、10分～300分間搅拌すればよい。特にホモミキサーのような高性能分散装置を用いることにより、再分散をより効率的に行うことができる。このように、ウエットケー

(15)

特開2003-183453

29

キを炭化水素溶媒に再分散させることにより、エチレン系重合体組成物の粒子が炭化水素溶媒中に分散した分散体（エチレン系重合体組成物有機溶媒分散体）が得られる。このようにして得られたエチレン系重合体組成物有機溶媒分散体では、水分含有率が2.5重量%以下、好ましくは2重量%以下、特に好ましくは0～1.0重量%の範囲である。

【0133】このエチレン系重合体組成物有機溶媒分散体には、その貯蔵安定性を高めるために、油溶性高分子重合体または有機ペントナイトのような分散剤または粘度調整剤を配合してもよい。このようなエチレン系重合体組成物有機溶媒分散体は、恒々の用途に用いることができるが、特に印刷インキ用添加剤として好適に用いることができ、インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えることができる。

【0134】また、上記エチレン系重合体組成物の粒子と水とを分離することにより得られた凝集物のウエットケーキ、このウエットケーキを親水性溶媒で洗浄したウエットケーキも、特に印刷インキ用添加剤として好適に用いることができ、インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えることができる。

インキ用添加剤

本発明に係る印刷インキ用添加剤は、印刷インキの全量に対して、固形分が0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%となるような量で配合する。

【0135】印刷インキ中の印刷インキ用添加剤に由来する固形分の量が上記範囲内にすると、印刷インキは耐磨耗性および耐ブロッキング性のバランスに優れる傾向がある。印刷インキ用添加剤の添加方法としては、従来の印刷インキ製造工程におけるいずれの工程でも添加可能である。すなわち、顔料と印刷インキ用添加剤と共にワニスに分散、混練を行ったものをインキ化してもよく、また分散、混練工程を経たものに印刷インキ用添加剤を混合してインキ化してもよい。

【0136】本発明の製法に利用できる溶融混練手段は公知のいかなる方法を用いてもよいが、好適には、二輪押出機、一輪押出機、ニーダー、ハンパリーミキサーを例示することができる。また、印刷インキの調製時には、印刷インキ用添加剤とともに、その性能を損なわない範囲で、通常印刷インキに使用することのできる各種副資材、例えば、分散剤、乳化剤、界面活性剤、安定化剤、湿润剤、増粘剤、起泡剤、消泡剤、凝固剤、ゲル化剤、沈降防止剤、帶電抑制剤、帶電防止剤、老化防止剤、軟化剤、可塑剤、充填剤、着色剤、付着剤、粘着防止剤、難型剤等を併用してもよい。

【0137】印刷インキの主成分となる樹脂については特に限定されるものではないが、通常は、デンプン、デキストリン、アルギン酸塩、セルロースエステル、セルロースエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアルエーテル、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキ

30

シド、ポリアクリル酸塩等の水溶性樹脂、セラック、ステレン化セラック、ステレンマレイン酸樹脂、ロジンマレイン酸樹脂、カゼイン及びその誘導体、アクリル共重合体等のコロイダルディスパージョン、アクリル系樹脂、アクリルスチレン共重合樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ステレン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、合成ゴムラテックス、ポリウレタン、ポリエステル、アルキド樹脂、エポキシエステル、ロシンエステル等のエマルジョンを使用する。

16 【0138】

【発明の効果】本発明に係る、エチレン系重合体組成物水性分散体、エチレン系重合体組成物有機溶剤分散体および印刷インキ用添加剤は、インキに優れた耐磨耗性および耐ブロッキング性を併せ持った性能を与えることができる。

17 【0139】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。各種の特性値の測定方法は以下の方法で行った。

20 1. 水性分散体の分散状態

100メッシュの金網に分散液を通過させることにより調べた。

2. 水性分散体の粒径（μm）

マイクロトラックHRA（マイクロトラック社製）にて、体積50%平均粒径を測定した。

3. 水性分散体のpH

pHメーター（HORIBA製）により測定した。

4. 水性インキの耐磨耗性評価

30 水性インキを印刷する基材：Kライナー紙（王子製紙（株）製）

白ライナー紙（セツツ（株）製）

水性インキ：水性ワニス（Joncryl 52：ジョンソンポリマー）、顔料分散液（WS RED R-1：東洋インキ製造）およびバインダー（Joncryl 450）を20：40：40の割合で混合して調製したもの。

40 【0140】耐磨耗性評価方法：

①上記基材に乾燥膜厚3～4μmとなるようにインキを塗工する

②室温で2日間放置、乾燥する。

③学振式耐磨耗試験機II型（テスター産業（株））を使用
磨擦紙：CRCポール紙

荷重・磨擦回数：200g×500回

④評価

インキ塗工面を磨擦子に取り付けたポール紙で擦り、インキがポール紙に転写した度合いで、5段階評価を行う。

（良）5-4-3-2-1（悪）

耐ブロッキング性評価方法：

50 ①上記の乾燥後インキ塗工紙の塗工面を内側に2枚を重

(17)

特開2003-183453

31

ね、ガラス板で挟んで、平滑な台上で荷重10g/cm²となるように分銅を載せる。これを恒温恒温(25°C, 50%)中、24時間放置後、2枚の紙を引き離す時の状況を5段階評価する。

【0141】印刷面の状況 (良) 5-4-3-2-1 (悪)

【0142】

【製造例1】エチレン系重合体の製造

充分に窒素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン950mlおよびプロベン50mlを装入し、水素を1.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入した。次いで、系内の温度を150°Cに昇温した後、トライソブチルアルミニウム0.3ミリモル、トリフェニルカルベニウムテトラキス(ベンダフルオロフェニル)ボレート0.004ミリモル、(t-ブチルアミド)ジメチル(テトラメチル-カーシクロベンタジエニル)シランチタンジクロライト(シグマアルトリッヂ社製)0.02ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を30kg/cm²(ゲージ圧)に保ち、150°Cで20分間重合を行った。少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンおよびプロベンをバージした。得られたポリマー溶液を、100°C減圧下で一晩乾燥した。

【0143】その結果、Mnが2,050であり、プロベン含量が7.3モル%であり、密度が920kg/m³であり、結晶化温度が93°Cであるエチレン・プロベン共重合体32.5gを得た(この共重合体を「WAX-1」とした。)。

【0144】

【製造例2】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン935mlおよびα-オレフィン成分を1-ブテンとして65mlを導入し、水素を1.5kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0145】その結果、Mnが1,900であり、1-ブテン含量が5.6モル%であり、密度が920kg/m³であり、結晶化温度が93°Cであるエチレン・1-ブテン共重合体37.5gを得た(この共重合体を「WAX2」とした。)。

【0146】

【製造例3】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン920mlおよびα-オレフィン成分を1-ヘキセンとして80mlを導入し、水素を2.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0147】その結果、Mnが2,100であり、1-ヘキセン含量が3.4モル%であり、密度が917kg/m³であり、結晶化温度が93°Cであるエチレン・1

32

-ヘキセン共重合体43.2gを得た(この共重合体を「WAX3」とした。)。

【0148】

【製造例4】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン910mlおよびα-オレフィン成分を4-メチル-1-ベンテンとして90mlを導入し、水素を2.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0149】その結果、Mnが2,000であり、4-メチル-1-ベンテン含量が3.7モル%であり、密度が918kg/m³であり、結晶化温度が93°Cであるエチレン・4-メチル-1-ベンテン共重合体41.2gを得た(この共重合体を「WAX4」とした。)。

【0150】

【製造例5】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン935mlおよびα-オレフィン成分を1-ブテンとして65mlを導入し、水素を3.5kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0151】その結果、Mnが600であり、1-ブテン含量が5.2モル%であり、密度が920kg/m³であり、結晶化温度が92°Cであるエチレン・1-ブテン共重合体31.2gを得た(この共重合体を「WAX5」とした。)。

【0152】

【製造例6】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン935mlおよびα-オレフィン成分を1-ブテンとして65mlを導入し、水素を1.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0153】その結果、Mnが4,000であり、1-ブテン含量が5.7モル%であり、密度が920kg/m³であり、結晶化温度が92°Cであるエチレン・1-ブテン共重合体38.8gを得た(この共重合体を「WAX6」とした。)。

【0154】

【製造例7】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、プロベンを用いずに、ヘキサン935mlおよび水素を1.0kg/cm²(ゲージ圧)となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0155】その結果、Mnが2,000であり、密度が977kg/m³であり、結晶化温度が110°Cであるエチレン重合体38.8gを得た(この共重合体を「WAX7」とした。)。

【0156】

【比較製造例1】触媒の調製

内容積1.5リットルのガラス製オートクレーブ内で、市販の無水塩化マグネシウム25gをヘキサン500

(18)

33

in¹で懸濁させた。これを30°Cに保ち搅拌しながらエタノール 92m¹を1時間で滴下し、さらに1時間反応させた。反応終了後、ジエチルアルミニウムモノクロリド 93m¹を1時間で滴下し、さらに1時間反応させた。反応終了後、四塩化チタン 90m¹を滴下し、反応容器を80°Cに昇温して1時間反応させた。

【0157】反応終了後、固体部をデカンテーションにより遊離のチタンが検出されなくなるまでヘキサンで洗浄した。このものをヘキサン懸濁液としてチタン濃度を滴定により定めし、以下の実験に供した。

エチレン系重合体の製造

充分に塩素置換した内容積2リットルのステンレス製オートクレーブにヘキサン 930m¹および1-ブテン 70m¹を装入し、水素を20.0kg/cm² (ゲージ圧) となるまで導入した。次いで、系内の温度を170°Cに昇温した後、トリエチルアルミニウム0.1ミリモル、エチルアルミニウムセスキクロリド0.4ミリモル、前記で得たチタン成分原子換算で0.008ミリモルをエチレンで圧入することにより重合を開始した。その後、エチレンのみを連続的に供給することにより全圧を40kg/cm² (ゲージ圧) に保ち、170°Cで40分間重合を行った。

【0158】少量のエタノールを系内に添加することにより重合を停止した後、未反応のエチレンおよび1-ブテンをバージした。得られたポリマー溶液を、100°C減圧下で一晩乾燥した。その結果、Mnが2,000であり、1-ブテン含量が4モル%であり、密度が917kg/m³であり、結晶化温度が101°Cであるエチレン・1-ブテン共重合体 129gを得た (この共重合体を「WAX8」とした。)。

【0159】

【比較製造例2】エチレン系重合体の製造

(特開2003-183453)

34

比較製造例1の重合において、ヘキサン850m¹およびα-オレフィン成分を4-メチル-1-ベンテンとして150m¹装入し、水素を21.0kg/cm² (ゲージ圧) となるまで導入したこと以外は比較製造例1と同様に重合を行った。

【0160】その結果、Mnが2,100であり、4-メチル-1-ベンテン含量が3.7モル%であり、密度が919kg/m³であり、結晶化温度が105°Cであるエチレン・4-メチル-1-ベンテン共重合体99gを得た (この共重合体を「WAX9」とした。)。

【0161】

【比較製造例3】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、プロパンを用いず、ヘキサン1000m¹および、水素を2.5kg/cm² (ゲージ圧) となるまで導入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。

【0162】その結果、Mnが2,000であり、密度が977kg/m³であり、結晶化温度が126°Cであるエチレン重合体 34.4gを得た (この共重合体を「WAX10」とした。)。

【0163】

【比較製造例4】エチレン系重合体の製造

製造例1の重合において、ヘキサン920m¹およびプロパン80m¹装入したこと以外は製造例1と同様に重合を行った。その結果、Mnが1,800であり、プロパン含量が11.2モル%であり、密度が897kg/m³であり、結晶化温度が81°Cであるエチレン・プロパン共重合体 29.9gを得た (この共重合体を「WAX11」とした。)。

【0164】

【表1】

(19)

35

森 1

特開2003-183453

36

	α-オレフィン 種	α-オレフィン 含有量 (mol%)	数平均 分子量 (Mn)	密度 (D) (g/cm ³)	式 (II) の左辺	結晶化 温度 (Tc) (°C)	
WAX1	ブロパン	7.3	2050	920	94.9	93	製造例1
WAX2	1-ブテン	5.6	1900	920	94.9	93	製造例2
WAX3	1-ヘキセン	3.4	2100	917	93.5	93	製造例3
WAX4	4-メチル-1- ペンゼン	3.7	2000	918	93.9	93	製造例4
WAX5	1-ブテン	5.2	600	920	94.9	82	製造例5
WAX6	1-ブテン	5.7	4000	920	94.9	92	普通鋼6
WAX7	無し	0	2000	977	123	110	製造例7
WAX8	1-ブテン	5.4	2000	917	93.5	101	製造 比較例1
WAX9	4-メチル-1- ペンゼン	3.7	2100	919	94.4	105	製造 比較例2
WAX10	無し	0	2000	977	124.9	126	製造 比較例3
WAX11	ブロパン	11.2	1800	897	83.4	81	製造 比較例4

[0165]

【製造例8】変性エチレン系重合体の製造

分子量が2,200であり、密度が0.92g/cm³であり、内部2重結合を1,000炭素原子当たり0.5個有し、溶融粘度が6.0cP(160°C)である直鎖状ポリエチレンワックス150gを、鏡拌器を備えた300ccのガラス製容器に入れ、油浴で加热して溶融させた後、150°Cで窒素ガスをガラス製容器底部から約40リットル/ hrの流速で30分吹き込んで容器内を窒素圧換した。次に、溶融状態の無水マレイン酸25g、ベンゾイルペルオキシド5gを2時間かけて滴下した後、150°Cで1時間反応させた。反応終了後、鏡拌下、容器内を5mmHgに減圧して1時間保って、未反応の無水マレイン酸やベンゾイルペルオキシド分解物等の揮発成分を除去してから、生成した無水マレイン酸含有ポリエチレンを容器から取り出した。

[0166] その結果、酸価が6.0mgKOH/g-変性WAXであり、固有粘度[η]が0.17dL/gであり、融点が110°Cである無水マレイン酸変性ポリエチレンを得た(この変性重合体を「変性WAX1」とした。)。

[0167]

【製造例9】変性エチレン系重合体の製造

特開2001-2731号公報の合成例1に記載の方法で製造したポリエチレンオリゴマー([η]:0.11

dL/g、Mn:900、Mw/Mn:1.9、1.0
00炭素当たりのビニル基数:14、6個)10gおよび100mlのヘキサンを、窒素バージ、コンデンサー、空気搅拌機および温度計を備えた500mlの丸底フラスコに装填した。この装置を搅拌し、53°Cに加热してポリマーを溶解した。35°Cに冷却後、5.1mlの無水酢酸を、次いで2mlの硫酸を加えた。この反応混合物を搅拌し、35°Cに保持し、15分後に2.5mlの追加の無水酢酸および1mlの追加の硫酸を加えた。この反応混合物を35°Cで合計1時間搅拌し続けた。その後、2mlの水に溶解した4mlのメタノールおよび0.42gのNaOH、並びに1mlのメタノールを加えた。次いで、この反応混合物を一夜放置し、続いてスチームストリッピングし、フード中で一夜乾燥し、60°Cで真空焗乾燥し一定の重量とした。この例で用いたスルファン化剤(及び中和剤)は完全なスルファン化を確保するために実質的に過剰とした。

[0168] その結果、変性量が1mmol/g-変性ワックスであり、固有粘度[η]が0.12dL/gであり、融点が120°Cであるスルファン酸変性ポリエチレンを得た(この変性重合体を「変性WAX2」とした。)。

[0169]

【表2】

(20)

特開2003-183453

37

38

表 2

	要性種	凝結量	[η] (dl/g)	融点 (℃)	
変性WAX1	無水ケイ酸	酸価=60mgKOH/g	0.17	110	製造例8
変性WAX2	-SO ₃ -	1mmol/g-変性ワックス	0.12	120	製造例9

【0170】

【合成例1】攪拌翼を備えた1リットルのオートクレープに、WAX1を60g、変性WAX1を140g入れ、140℃で溶融混合した。混合した後、さらに1時間加熱を続け、同時に窒素を10リットル/hの流速で吹き込んでバブリングを行い、溶融混合物を得た。得られた溶融混合物の150℃での揮発分は0.12%であった。

【0171】次に、内容量4リットルの耐圧ホモミキサーに、水1500mlおよび水酸化カリウム8.4gを入れ、140℃に加熱して5000rpmで攪拌しながら前記に得られた溶融混合物をギアーポンプで1時間かけて供給した。その後、さらに15分間攪拌後、室温まで冷却して水性分散液を得た。得られた水性分散液中の分散粒子は真球状であり、平均粒子径を測定したところ、0.6μmであった。この水性分散液は1週間静置しても分離が起こらなかった。

【0172】

10 【合成例2～8】WAXおよび変性WAXを表3に示したものとしたこと以外は、合成例1と同じ方法で水性分散液を得た。得られた水性分散液の性状を表3に記した。

【0173】

【比較合成例1～5】WAXおよび変性WAXを表3に示したものとし、耐圧ホモミキサーの回転数を表3に示した値としたこと以外は、合成例1と同じ方法で水性分散液を得た。得られた水性分散液の性状を表3に記した。

20 【0174】

【表3】

特開2003-183453

(21)

40

39

表3

	合成例										比較合成例				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
WAN1	60	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
WAN2	—	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
WAN3	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
WAN4	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
WAN5	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
WAN6	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—	—
WAN7	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—	—
WAN8	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—	—
WAN9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—	—
WAN10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—	—
WAN11	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	60	—	—	—
合成例X1	140	—	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140	140
合成例X2	—	140	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
耐圧性(初期の圧縮率) (% Dm)	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	5000	4000	4000	5000	5000	5000
水槽底面 (cm ²)	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
水槽化粧材 (g)	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4	8.4
水槽分散体の 体積平均粒径 (μm)	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	25	40	0.6	0.3	0.3

【0175】

【実施例1】合成例1で合成した水性分散体を、前記の水性インキに、圆形分濃度比で1%添加、搅拌し、試料とした。これを前記の耐摩耗性評価方法に従い、Kライナーに塗工し、室温2日間で乾燥した後、その耐摩耗性を評価した。結果を表4に記した。

【0176】

【実施例2】乾燥条件を120°C、20分に変更したこと以外は実施例1と同様の評価を行い、耐摩耗性を評価した。結果を表4に記した。

【0177】

【実施例3～11】使用する水性分散体、基材を表4に記したように変更したこと以外は、実施例1と同様の評価を行い、耐摩耗性を評価した。結果を表4に記した。

【0178】

【比較例1～6】使用する水性分散体、基材を表4に記したように変更したこと以外は、実施例1と同様の評価を行い、耐摩耗性を評価した。結果を表4に記した。

【0179】

【表4】

(22)

特開2003-183453

41

42

表 4

	水性分散体	粒径 (μm)	基材	乾燥条件	耐摩耗性	耐アルカリ性
実施例 1	合成例 1	0.6	Kライカ	室温	4~5	5
実施例 2	合成例 1	0.6	Kライカ	120°C	4~5	5
実施例 3	合成例 1	0.6	白ライカ	室温	4~5	5
実施例 4	合成例 1	0.6	白ライカ	120°C	4~5	5
実施例 5	合成例 2	0.4	Kライカ	室温	4~5	5
実施例 6	合成例 3	0.6	Kライカ	室温	4~5	5
実施例 7	合成例 4	0.6	Kライカ	室温	4~5	5
実施例 8	合成例 5	0.3	Kライカ	室温	4~5	5
実施例 9	合成例 6	3.1	Kライカ	室温	4~5	5
実施例 10	合成例 7	0.7	Kライカ	室温	5	5
実施例 11	合成例 8	0.6	Kライカ	室温	4~5	5
比較例 1	比較合成例 1	35	Kライカ	室温	1	2
比較例 2	比較合成例 2	40	Kライカ	室温	1	2
比較例 3	比較合成例 3	0.6	Kライカ	室温	4	4
比較例 4	比較合成例 3	0.6	Kライカ	120°C	4	4
比較例 5	比較合成例 4	0.3	Kライカ	室温	3	4
比較例 6	比較合成例 5	0.3	Kライカ	室温	4	2

【0180】

【合成例9】有機溶媒分散体の製造

合成例1で得られた水性分散液、固形分濃度が10重量%となるまで蒸留水で希釈し原料とした。原料200gを、搅拌羽根が備えた500ccビーカーに入れた。なお、以下の操作中、「部」とは原料中の固形分を100重量部とした場合における添加物の重量部の意味である。

【0181】この原料に界面活性剤(ポリオキシエチレン-ノニルフェニルエーテル、HLB: 7.8)を0.5部添加し、10分間、500 rpmで搅拌した。次いでこの原料に0.1N硫酸を40部添加し、10分間500 rpmで搅拌して中和した。この中和により重合体

微粒子が凝聚した。次に凝聚した重合体微粒子をペーパーフィルターを用いて吸引ろ過し、大半の水分を除去し、ウェットケーキを得た。

【0182】このウェットケーキに500部のイソプロピルアルコールを加え、フィルター上で搅拌洗浄した後、再度吸引ろ過し、ウェットケーキを得た。このウェットケーキ、120部のn-デカンを入れたビーカー中に投入し、30分間500 rpmで搅拌し、重合体粒子がn-デカンに分散した有機溶媒分散体を得た。得られた分散体を分析したところ、水分含有率は0.5重量%であり、固形分は4.4重量%であり、平均分散粒径は4 μm であり、100メッシュ金網でろ過したときの残渣は、固形分当たり0.5重量%であった。